

**POROUS POLYVINYLIDENE FLUORIDE RESIN MEMBRANE
AND PREPARATION THEREOF**

Patent Number: JP58091732
Publication date: 1983-05-31
Inventor(s): UEDA FUMIO; others: 01
Applicant(s):: TEIJIN KK
Requested Patent: ☐ JP58091732
Application Number: JP19810189146 19811127
Priority Number(s):
IPC Classification: C08J9/28 ; B01D13/00 ; B01D31/00 ; C02F1/44
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain porous membrane suitable for a membrane filter and excellent in permeability and strength, by a method wherein a solution containing polyvinylidene fluoride resin is cast into film and the obtained film is coagulated by contacting the same with an aqueous solution containing a solvent for said resin.

CONSTITUTION: Film is formed from a solution prepared by dissolving polyvinylidene fluoride resin in a solvent such as N-methyl-2-pyrrolidone or dimethylformamide in concn. of 8wt% or more. The resulting film is coagulated by contacting the same with an aqueous solution containing 20vol% or more solvent for the polyvinylidene fluoride resin for at least 10sec to obtain objective polyvinylidene fluoride resin porous membrane. The obtained porous film has fine pores with an average pore size of 0.05-5 μ m in the surface layer thereof and contains no microvoids of 20 μ m or more in the crosssectional direction thereof and the permeation speed of pure water is in a range of 5×10^{-2} - $2 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{sec. atm}$ at 25 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

TOP

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭58-91732

⑰ Int. Cl.³

C 08 J 9/28

B 01 D 13/00

31/00

C 02 F 1/44

識別記号

C E W

庁内整理番号

7438-4F

7305-4D

7305-4D

⑱ 公開 昭和58年(1983)5月31日

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 6 頁)

② ポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜及びその
製法

岩国市山手町 2-9-2

⑲ 発明者 森興

岩国市桂町 1-6-5

⑲ 特 願 昭56-189146

⑲ 出 願 人 帝人株式会社

⑲ 出 願 昭56(1981)11月27日

大阪市東区南本町 1 丁目 11 番地

⑲ 発明者 上田文雄

⑲ 代理人 弁理士 前田純博

明 細 書

1. 発明の名称

ポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜及びその
製法

2. 特許請求の範囲

- (1) ポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜において、該多孔膜の表面側に平均孔径 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ の細孔を有し、該多孔膜の断面方向には実質的に $20 \mu\text{m}$ 以上のマクロポイドを含まず、かつ 25°C に於ける純水の透過速度が $5 \times 10^{-2} \sim 2 \text{ l/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm.}$ の範囲にある事を特徴とするポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜。
- (2) ポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜において、該膜断面が実質的に $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の連通した空胞からなる網状構造から形成されている特許請求の範囲第 1 項記載のポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜。
- (3) ポリフッ化ビニリデン系樹脂を 8 重量%以上含有する溶液から製膜するに際し、該ポリ

フッ化ビニリデン系樹脂の溶液を 20 容量%以上含有する水溶液に少なくとも 10 秒以上接触させ、実質的に凝固せしめる事を特徴とするポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、フッ化ビニリデン系樹脂から表面側に平均孔径 $0.05 \mu \sim 5 \mu$ の均一な微細孔を有し、透過性能及び機械的強度にすぐれた多孔膜及びその製法に関するものである。

近年、多孔膜は、電子工業用等の超純水の製造、紙パルプ排液等の工業排水処理、製糖工業等の食品工業等における分離精製、血液からの有用成分の分離、血液用マイクロフィルター等の医療用途等多方面の分離精製技術に多孔膜が利用されるようになってきた。

このような目的のために従来よりセルローズ、アセテート系、ポリプロピレン系、ポリカーボネート系等の多孔膜が用いられてきた。

従来、かかる多孔膜の製法として、

- 1) 注意深い制御条件下に溶媒を蒸発除去させることによる乾式法。
- 2) 溶液中で、マイクロ相分離を起こさせたのち、非溶媒に浸漬、凝固させる湿式法。
- 3) フィルム等を特殊な条件下に延伸させることによる延伸成形法。
- 4) 溶質可能な物質をポリマー中に混合して成形した後、これを溶出除去する方法。
- 5) 放射線や電子線を用いて、ポリマーの一部に微孔を形成し、この部分を溶解させ孔を拡大する方法。

等が開示されているが、透過性能、機械的強度、耐熱、耐溶剤性等において欠点を有する事が指通されてきた。

かかる観点から、機械的強度、耐熱、耐溶剤性において優れた特性を具備するフッ化ビニリデン系樹脂が注目され、その多孔膜に関するいくつかの技術が開示されてきた。例えば平均孔径 $0.05 \mu\text{m}$ 以上の孔径を有する膜を得る方法としては、特開昭52-40582号、特開明50-

- 3 -

と接触した膜表面のみが急速に凝固する結果、表面にスキン層を生じ、膜の断面方向の凝固が遅れて、スキン層とサポート層からなるいわゆる非対称構造となる。スキン層は物質透過の際の抵抗となり、又サポート層には凝固時に生ずるマクロポイドが存在し機械的強度を下げる結果となっていた。

かかる状況に鑑み、本発明者らは、鋭意研究の結果、フッ化ビニリデン系樹脂溶液を、該ポリフッ化ビニリデン系樹脂の溶媒を20%以上含有する水溶液に浸漬、凝固させることにより、表面層に平均孔径 $0.05 \sim 5 \mu$ の細孔を有し、該多孔膜の断面方向に非対称構造を有さず、孔径 $20 \mu\text{m}$ 以上のマクロポイドを含まないでかつ25℃に於ける純水の透過速度が $5 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm.} \sim 2 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm.}$ の範囲にある透過性能に優れ、かつ、機械的強度にも優れたフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜が得られることを見出し、本発明に達した。

即ち、本発明はポリフッ化ビニリデン系樹脂

- 5 -

35265号等に表示されている様に延伸により孔径を拡大する方法があるが、この場合でも平均孔径 $0.5 \mu\text{m}$ 以上の膜は均一に作ることはできず、また空孔率が小さく、透過性能の低い膜しか得られない。また、特開昭55-66935号、特開昭55-69627号、特開昭56-56202号に見られる、界面活性剤を添加する方法でも、表面にスキン層を有するため、平均孔径 $0.5 \mu\text{m}$ 以上の均一な孔径の膜を得ることは難しく、平均孔径 1μ 以上の膜は得られない。また、膜の内部に孔径 20μ 以上のマクロポイドが生成するため、機械的強度にも問題があった。

また、特公昭47-44341号、特公昭48-39586号、特公昭51-40099号、特公昭48-8740号等に見られるような方法では、フッ化ビニリデン系樹脂が非常に疎水性であるため透過性能の低い膜しか得られず、強度的にも問題があるため、基材が必要であった。

かかる従来の湿式製膜技術では水を主成分とする凝固液を使用するが、この場合には凝固液

- 4 -

多孔膜において、該多孔膜の表面層に平均孔径 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ の細孔を有し、該多孔膜の断面方向には実質的に $20 \mu\text{m}$ 以上のマクロポイドを含まず、かつ25℃に於ける純水の透過速度が $5 \times 10^{-2} \sim 2 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm.}$ の範囲にある事を特徴とするポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜、及びポリフッ化ビニリデン系樹脂を8%以上含有する溶液から製膜するに際し、該ポリフッ化ビニリデン系樹脂の溶媒を20%以上含有する水溶液に少なくとも10秒以上接触させ、実質的に凝固せしめる事を特徴とするポリフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜の製法に関するものである。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の膜は表面層に平均孔径 $0.05 \sim 5 \mu$ の細孔を有している。ここで、平均孔径は電子顕微鏡写真より、孔径分布を求め、これより平均孔径を求めた(上出第二号 高分子論文集 Vol. 34 pp. 299~307)。

該膜は、スキン層を有さず、平均孔径 0.05

- 6 -

～5 μ の細孔を有する表面層に続く断面方向では、平均孔径1～10 μ m の透過した空間よりなるため、表面層を通過する液体に対する透過抵抗は小さく、大きな透過速度を与える。

また、多孔膜の断面方向には20 μ m 以上のマクロポイドが存在せず、均一な構造のため、局部的に力がかかることがなく、機械的強度に優れた膜を得ることができる。

また、本発明の膜を用いる事により、水を25℃において、1気圧の圧力下に透過させると、0.05～2 g/cm²・sec・atm. の優れた透過速度が得られる。

本発明におけるフッ化ビニリデン系樹脂とは、フッ化ビニリデンホモポリマー、及び例えば、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体等の共重合体、およびこれらの混合物を意味するが、好ましくは、フッ化ビニリデン含有率80モル%以上、更に好ましくは、フッ化ビニリデンホモポリマーが好ましい。該フ

- 7 -

ばプロピレンカーボネート、ジメチルサクシネート、ジエチルサクシネート、テトラエチル尿素、ジメチルフタレート、ジエチルアジベート、ジエチルフタレート、エチレングリコール等の貧溶媒、該樹脂を溶解する能力は持たないが、該樹脂の溶媒とは混和する。例えば水、ジオキサンアセトン、メタノール、エタノール、シクロヘキサノール、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、グリセリン、ポリエチレングリコール等の非溶媒、また、必要に応じて、各種塩類例えば、ハロゲン化水素酸、臭化水素酸及びヨウ化水素酸、硝酸、硫酸、チオシアン酸等のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、及びアンモニウム塩、の一種又は、2種以上、具体的には、例えば、塩化リチウム、硝酸リチウム、ヨウ化ナトリウム、塩化カルシウム、硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸マグネシウム、臭化リチウム、チオシアン酸カリウム、臭化アンモニウム、硝酸アンモニウム、チオシアン酸アンモニウム等を添加

- 9 -

フ化ビニリデン系重合体の平均分子量としては、10,000以上好ましくは50,000以上のものが好適に用いられる。

また、該重合体溶解の系全体濃度としては5～30重量%好ましくは8～20重量%が望ましい。

本発明に用いられる溶媒としては、100℃以下の沸点範囲で、該樹脂を、10重量%以上溶解させるもので、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジエチルアセトアミド、ジエチルホルムアミド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、ジメチルスルホキシド、および、これらの2種以上の混合物が上げられる。更に好ましくは、60℃以下で溶解させることができる。Nメチル、2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドが好適に用いられる。

また、上記溶媒の他に、100℃以下では、10重量%以上溶解する能力を持たない、例え

- 8 -

ることにより、凝固時のミクロ相分離状態をコントロールすることにより、透過性能等を制御することができる。

本発明における凝固液としては、フッ化ビニリデン系樹脂を100℃以下において10wt%以上溶解することができる前記溶媒と水との混合液を用いることができるが、凝固液中の溶媒とポリフッ化ビニリデン系樹脂の溶解のための溶媒とは異なつてもよい。このような、溶媒と水の混合液により該フッ化ビニリデン系樹脂溶液を凝固させると、水単独で凝固させる場合に比較し、該溶液の相分離の進行が遅くなり、スキン層が形成されず、表面層及び内部が均一な構造となり、表面に、細孔が生ずる。このように、水と溶媒の混合液中に浸漬した時に、表面層に細孔が生ずるのは、フッ化ビニリデン系樹脂に特徴的なことであり、これは、フッ化ビニリデン系樹脂の高い結晶性によるものと思われる。

このような、溶媒と水の混合系としては、好

- 10 -

ましくは溶媒として、より溶解度の高い、Nメチル2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミドのうち少なくとも1種を用い、水との混合比を変えることにより、容易にまた広く、凝固速度を突えることができ、生成する孔径を制御することができる。特に好ましくは、Nメチル2-ピロリドンと水の混合液を用いた場合、この凝固液中のNメチルピロリドンの濃度が、20～85容量％、更に好ましくは、30～80容量％のものが特に好適に用いることができる。凝固浴の温度としては通常5～60℃程度が好まれるが、これに限られるものではない。

凝固浴において溶媒濃度が20 Vol. %以下の場合には、表面にスキン層が生じ、表面筋に0.05 μm 以上の細孔を有さないか、有しても数が少なく、良好な透過性能の膜は得られない。溶媒濃度が85容量％以上の場合には、凝固に時間がかかりすぎ、また平均孔径が大きくなり、強度が低下する。

- 11 -

膜の形態としてはその使用目的に応じ、平膜、チューブラー膜、中空糸膜等の形態で製膜し得る。

かくして得られた膜は除菌、蛋白質等の有機物の分離精製等に用いられるメンブラン・フィルターとして、あるいは血漿分離等、血液から特定成分を分離する血液処理膜として用いる事が出来る。

以下実施例を用いて説明を加えるが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の排除率(%)は

$$\left(1 - \frac{\text{透過液中濃度}}{\text{原液中濃度}}\right) \times 100$$

により求めた。

実施例1

ポリフッ化ビニリデン(Penwalt社, Kynar 301P)50部をNメチル2-ピロリドン(以後NMPと略)450部に溶解した。この溶液を30℃にてガラス板上に300 μ の厚さに成延させた後、水400ccとNMP600ccを

- 13 -

本発明のフッ化ビニリデン系樹脂多孔膜は図1に示すごとく膜の断面全体にわたり、平均孔径1～5 μm のほぼ均一な連通した孔隙よりなり、20 μm 以上のマクロポイドが存在しないため、機械的強度が高く、表面筋には、図2に示すように、平均孔径0.1～5 μ の細孔が存在している。

一方、凝固浴として通常用いられる水を用いた場合には、図3に示すように表面に細孔のないスキン層が生じ、水の透過速度は若しく小さい。また、図4に示すように断面方向に孔径20 μm 以上のマクロポイドが存在するため機械的強度は小さい。

本発明の方法によれば、フッ化ビニリデン系樹脂溶媒より製膜時に0.05～5 μm の細孔を有し、断面方向に孔径20 μm 以上のマクロポイドを有さないため、機械的強度に優れ、かつ、25℃における純水の透過速度が $5 \times 10^{-2} \sim 2 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm.}$ と非常に優れた透過性能を有する膜を容易に得ることができる。

- 12 -

混合した溶液中に30℃にて1分間浸漬したのち、水中に浸漬し、完全に脱溶媒させた。

この膜の一部を切り取り、牛血清 γ -グロブリン(半井化学製品製)0.1重量％、懸濁水溶液を20℃にて、100 mm水銀柱の圧力下に透過させたところ、 γ -グロブリンの排除率は30％であり、透過流量は3.1 $\text{L/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mm Hg.}$ であつた。また純水の25℃において1 kg/cm^2 の圧力下における透過速度は0.47 $\text{g/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{atm.}$ であつた。また、この膜表面の平均孔径は、走査電子顕微鏡写真より1.4 μm であつた。

実施例2, 3

ポリフッ化ビニリデンとNMPの混合比及び凝固液の水とNMPの混合比を変える以外は、実施例1とまったく同様にして製膜し、性能評価を行なつた。その結果を表1に示す。

比較例1～2

凝固液の水とNMPの混合比を変える以外は実

- 14 -

実施例1とまったく同様にして製膜し、性能評価を行なった。その結果を表1に示すが、水を溶媒とした場合は透過性能は著しく小さく、また逆にNMP濃度が高すぎると孔径が大きくなりすぎることがわかる。

表 1.

	前液中 ポリフッ化ビニリデン 濃度 wt%	膜内溶媒成分 NMPと2-ピロリドン 濃度 vol%	純水透過速度 $\frac{g}{cm^2 \cdot sec \cdot atm}$	牛血清γ-グロブリン0.1wt% 水溶液透過速度 $\frac{g}{cm^2 \cdot hr \cdot mm \cdot Hg}$	排除率 %	表面 平均 孔径 μm
実施例2	10	7.5	0.78	1.17	20.3	3.2
3	15	7.5	0.21	3.2	24.5	1.7
比較例1	10	0	1.5×10^{-4}	4.1×10^{-3}	95.4	0.02
2	10	0.5	膜もろく測定不可能			6.2

- 16 -

- 15 -

表 2.

	ポリエチレン(グ)コール 200 粒加量 wt%	膜内溶媒成分 NMP濃度 vol%	純水透過速度 $\frac{g}{cm^2 \cdot sec \cdot atm}$	牛血清γ-グロブリン0.1wt% 水溶液透過速度 $\frac{g}{cm^2 \cdot hr \cdot mm \cdot Hg}$	排除率(%)	表面 平均 孔径 μm
実施例5	40	50	0.089	0.8	25	0.42
6	20	50	0.39	0.6	52	0.15
7	20	60	0.82	1.3	14	2.5
比較例3	20	0	2.5×10^{-3}	9×10^{-3}	94	0.02
4	40	0	2.6×10^{-3}	6×10^{-3}	92	0.03

- 17 -

実施例 8

ポリフッ化ビニリデン50部を、ジメチルアセタミド(和光純薬社)450部に溶解したのち、実施例1とまったく同様にして製膜し、膜性能を測定したところ、γ-グロブリン(排除率27.6%, 透過液性0.15 $\frac{g}{cm^2 \cdot hr \cdot mm \cdot Hg}$, 純水透過速度 $8.3 \times 10^{-2} \frac{g}{cm^2 \cdot sec \cdot atm}$)であつた。また表面の平均孔径は0.35 μm 。

実施例 9

膜内溶媒としてNメチル2ピロリドン40 vol%の水溶液を用いた以外は実施例8とまったく同様にして、製膜したところγ-グロブリンの排除率33.0%, 透過液性0.12 $\frac{g}{cm^2 \cdot hr \cdot mm \cdot Hg}$, 純水透過速度 $6.2 \times 10^{-2} \frac{g}{cm^2 \cdot sec \cdot atm}$ であつた。また、表面の平均孔径は、0.24 μm であつた。

4. 図面の簡単な説明

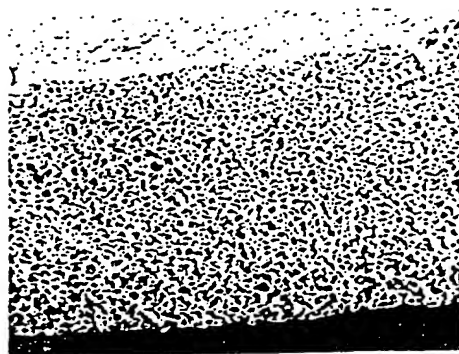
第1図は本発明のポリフッ化ビニリデン多孔膜の断面走査電子顕微鏡写真(倍率1000倍)

- 18 -

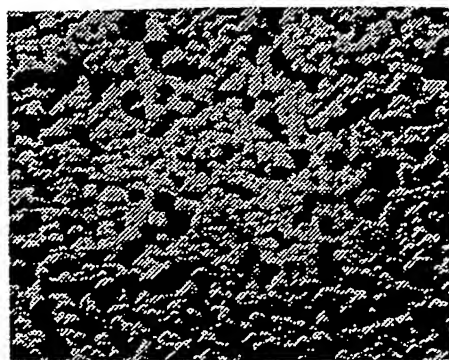
を示し、第2図は本発明の表面走査電子顕微鏡写真（倍率2000倍）を示した図である。

第3図は、ポリフッ化ビニリデンのN-メチル-2-ピロリドン溶液を水を凝固液として製膜した時に得られる膜の表面走査電子顕微鏡写真（倍率5000倍）であり、第4図は第3図の膜の断面走査電子顕微鏡写真（倍率500倍）である。

特許出願人 帝人株式会社
代理人 弁理士 前田 純博



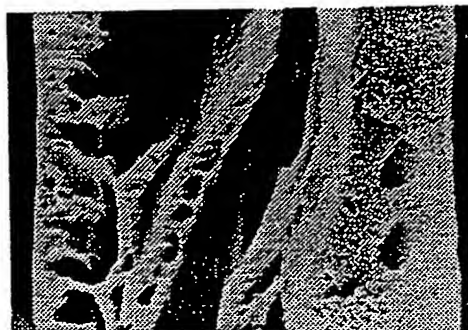
第1図



第2図



第3図



第4図